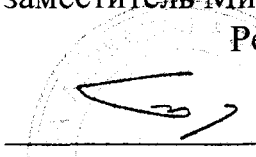


Министерство образования Республики Беларусь
Учебно-методическое объединение по естественнонаучному образованию

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Министра образования
Республики Беларусь



В.А. Богущ
(Ф. И. О.)
« 24 » 04 _____ 2015 г.

Регистрационный № ТД- С. 504 /тип.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Типовая учебная программа по учебной дисциплине
для специальностей:**

- 1-31 05 01 Химия (по направлениям)**
- 1-31 05 02 Химия лекарственных соединений**
- 1-31 05 03 Химия высоких энергий**
- 1-31 05 04 Фундаментальная химия**

СОГЛАСОВАНО

Председатель
Учебно-методического объединения
по естественнонаучному образованию

« 13 » _____ 2014 г.



СОГЛАСОВАНО

Начальник Управления высшего
образования Министерства
образования Республики Беларусь

С. И. Романюк
« 24 » 04 _____ 2015 г.

Проректор по научно-методической
работе Государственного учреждения
образования «Республиканский
институт высшей школы»

И. В. Титович
« 06 » 04 _____ 2015 г.

Эксперт-нормоконтролер

А.А. Денисевич
« 13 » 02 _____ 2015 г.

Минск 2015

СОСТАВИТЕЛИ:

В. И. Тыворский, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

Ю. Ю. Козырьков, заведующий кафедрой органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

Н. А. Ильина, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

А. В. Бекиш, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

В. Е. Исаков, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент;

Д. А. Асташко, доцент кафедры органической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент

РЕЦЕНЗЕНТЫ

Кафедра химии Учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка»;

Поткин Владимир Иванович, заведующий отделом органической химии Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии» Национальной академии наук Беларуси, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ В КАЧЕСТВЕ ТИПОВОЙ:

Кафедрой органической химии Белорусского государственного университета
(протокол № 13 от 26 мая 2014 г.);

Научно-методическим советом Белорусского государственного университета
(протокол № 6 от 20 июня 2014 г.);

Научно-методическим советом по химии Учебно-методического объединения по естественному образованию
(протокол № 4 от 27 июня 2014 г.);

Ответственные за выпуск: Бекиш Андрей Валерьевич.

Ильина Наталья Андреевна

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Курс органической химии относится к основному блоку химических дисциплин для студентов, обучающихся по специальности 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)», 1-31 05 02 «Химия лекарственных соединений», 1-31 05 03 «Химия высоких энергий», 1-31 05 04 «Фундаментальная химия». Цель данной дисциплины – обеспечить объем знаний, необходимый для подготовки на современном уровне квалифицированных специалистов по химическим специальностям.

Типовая учебная программа по учебной дисциплине «Органическая химия» составлена на основе требований образовательных стандартов по специальностям 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)», 1-31 05 02 «Химия лекарственных соединений», 1-31 05 03 «Химия высоких энергий», 1-31 05 04 «Фундаментальная химия», в соответствии с современным методологическим и научным содержанием предмета органической химии, и с учетом традиций белорусской школы и опыта преподавания органической химии в ведущих высших учебных заведениях ближнего и дальнего зарубежья.

Изучение дисциплины базируется на понятиях неорганической, аналитической химии, а также тесно переплетается с основными понятиями физической химии. Знания, умения и навыки, приобретенные студентами в результате изучения органической химии, необходимы для успешного освоения других химических дисциплин.

Цель данной учебной дисциплины – обеспечить объем знаний по химии соединений углерода, необходимый для подготовки на современном уровне квалифицированных специалистов по вышеперечисленным химическим специальностям.

Задачами учебной дисциплины являются:

1. изучение особенностей строения, химических свойств, важнейших методов получения и идентификации основных классов органических соединений;
2. формирование представлений о связи строения органических молекул с их реакционной способностью, о механизмах органических реакций, о взаимосвязи различных классов органических соединений и их взаимопревращений;
3. развитие представлений о роли органических соединений в природе и живых организмах и влиянии на них.

В результате изучения дисциплины студент должен:

Знать:

состав, строение и свойства представителей основных классов органических соединений;

основные теоретические представления органической химии;

основные физико-химические методы исследования органических соединений;

уметь:

прогнозировать реакционную способность веществ на основе их строения, функциональности, представлять общепринятым способом механизм превращений;

планировать и осуществлять эксперимент по синтезу простых органических соединений с использованием методических указаний и литературных источников;

представлять итоги выполненной работы в виде отчетов, рефератов и докладов;

владеть:

основными способами изображения структуры и пространственного строения молекул органических соединений;

основными приемами работы в лаборатории органической химии.

Программа курса включает введение и 5 основных разделов:

1. Общие представления.
2. Углеводороды.
3. Гомофункциональные соединения.
4. Гетерофункциональные соединения.
5. Гетероциклические соединения.

На практических, семинарских и лабораторных занятиях студенты должны приобрести необходимые умения и навыки, обозначенные в образовательных стандартах. Прохождение лабораторного практикума при изучении данной дисциплины является обязательным для освоения навыков планирования и осуществления эксперимента по синтезу простых органических соединений и владения основными приемами работы в лаборатории органической химии.

Аудиторные и лабораторные занятия должны быть обеспечены техническими средствами обучения, соответствующим лабораторным оборудованием и реактивами. Для организации самостоятельной работы студентов рекомендуется использовать литературу из списка рекомендованных источников, а также методические разработки и рекомендации кафедры, обеспечивающей преподавание данной дисциплины.

Эффективность работы студентов в ходе изучения дисциплины проверяется в форме письменных и устных опросов, коллоквиумов, проверки выполнения домашних заданий, лабораторных работ, тестового контроля по темам и разделам курса. В конце изучения дисциплины предусмотрена курсовая работа, целью которой является приобретение студентами навыков работы с оригинальной научной литературой, в том числе на иностранных языках.

При разработке учебных и рабочих программ допускается изменение последовательности изучения, а также перенесение отдельных вопросов типовой учебной программы на практические занятия или на

самостоятельное изучение без нарушения целостности курса. В зависимости от направления специальности студенты могут изучать органическую химию на различных уровнях. Преподаватель ряд вопросов программы может освещать менее подробно или в ознакомительном плане, а также включать дополнительные вопросы и разделы с учетом особенностей направления специальности.

Изучение учебной дисциплины рассчитано на 484 часа, из них 322 аудиторных. В ходе лабораторного практикума студенты должны выполнить 2 работы по методам очистки органических веществ и 12 работ по органическому синтезу.

ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

№ Раздела и темы	Наименование раздела, темы	Количество аудиторных часов					Количество часов самостоятельной работы
		всего	Лекции	Практические	Семинарские	Лабораторные	
1	ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	26	10	4		12	12
1.1	Введение	15	3			12	2
1.2	Строение, классификация и номенклатура органических соединений.						2
1.3	Изомерия органических соединений.	4	2	2			2
1.4	Электронные представления в органической химии.	4	2	2			2
1.5	Реакционная способность органических соединений.	3	3				2
1.6	Важнейшие источники информации об органических соединениях и их реакциях						2
II.	УГЛЕВОДОРОДЫ.	72	30	12	4	26	42
2.1	Алканы	6	4	2			6
2.2.	Алкены	20	6	2	2	10	8
2.3	Алкины	6	4	2			6
2.4	Алкадиены	6	4	2			5
2.5	Алициклические углеводороды	6	4		2		6
2.6	Одноядерные ароматические углеводороды (арены)	18	6	2		10	7
2.7	Многоядерные арены	10	2	2		6	4
III	ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	190	66	30	6	88	86
3.1	Галогенпроизводные углеводородов.	26	10	2	2	12	12
3.2	Металлоорганические соединения						
3.3	Спирты	14	2	2		10	3
3.4	Многоатомные спирты	4	2	2			2
3.5	Фенолы	10	2	2		6	3
3.6	Простые эфиры	8	4			4	4
3.7	Органические соединения серы						2

3.8	Карбонильные соединения: получение и реакции по карбонильной группе	20	10	4		6	8
3.9	Реакции карбонильных соединений с участием углеводородных радикалов.	16	6	2	2	6	8
3.10	Окислительно-восстановительные реакции карбонильных соединений.	6	4	2			6
3.11	Дикарбонильные соединения. α,β -Непредельные карбонильные соединения. Хиноны.	12	4	2		6	6
3.12	Карбоновые кислоты	5	3	2			4
3.13	Производные карбоновых кислот	20	4	2	2	12	6
3.14	Дикарбоновые кислоты. Непредельные карбоновые кислоты.	6	4	2			4
3.15	Производные угольной кислоты						2
3.16	Нитросоединения	11	3	2		6	4
3.17	Амины	17	3	2		12	4
3.18	Диазо- и азосоединения	14	4	2		8	6
3.19	Органические соединения фосфора	1	1				2
IV	ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	22	10	4	2	6	14
4.1	Гидроксикарбоновые кислоты	3	2	1			3
4.2	Оксокарбоновые кислоты	10	2	2		6	3
4.3	Углеводы	6	4		2		5
4.4	Аминокислоты	3	2	1			3
V	ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	12	4	2		6	8
5.1	Классификация гетероциклических систем	12	4	2		6	1
5.2	Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.						3
5.3	Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами						2
5.4	Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом						2
	Итого:	322	120	52	12	138	162

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел 1. Общие представления в органической химии

Тема 1.1. Введение.

Предмет органической химии. Связь с другими науками, роль в жизни общества. Основные этапы развития. Органические соединения, их многообразие. Основные источники органического сырья. Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений.

Тема 1.2. Строение, классификация и номенклатура органических соединений

Принципы количественного элементного анализа, установление молекулярной формулы соединения. Гомология и гомологические ряды. Формирование и основные положения теории строения органических соединений (А.М. Бутлеров, А. Кекуле, А. Купер). Значение теории строения для развития органической химии. Основные типы структурных фрагментов органических молекул: простые и кратные связи, углеродные цепи и циклы, радикалы и функциональные группы.

Основные признаки классификации органических соединений: скелет молекулы, степень насыщенности, наличие функциональных групп. Номенклатура органических соединений, ее типы. Номенклатура IUPAC. Принципы построения заместительных и радикало-функциональных названий органических соединений: родоначальная структура, характеристические группы и нефункциональные заместители, выбор и нумерация главной цепи, локанты.

Тема 1.3. Изомерия органических соединений

Структурная изомерия и ее разновидности. Структурные формулы как средство отображения строения органических соединений. Молекулярные модели.

Пространственная изомерия (стереоизомерия) органических соединений. Способы изображения пространственного строения молекул: перспективные (клиновидные) проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена, Фишера: принципы построения и правила пользования ими. Конфигурационная и конформационная изомерия. Хиральность и оптическая активность. Соединения с одним асимметрическим атомом углерода. Энантиомеры и рацематы. R,S-Номенклатура. Конфигурационные ряды (D,L-номенклатура). Соединения с двумя асимметрическими атомами углерода. Диастереомеры, мезо-формы. *Эритро-/трео-* и *син-/анти-*номенклатура. Число стереоизомеров у соединений с n асимметрическими атомами углерода. Способы разделения (расщепления) рацематов.

Тема 1.4. Электронные представления в органической химии

Типы связей в молекулах органических соединений, характеристики связей: энергия, длина, полярность, поляризуемость, направленность (валентные углы). Представление о квантово-химических моделях электронного строения молекул, (метод «молекулярные орбитали как

линейная комбинация атомных орбиталей» (МО ЛКАО)). Локализованные и делокализованные МО, гибридизация орбиталей, σ - и π -связи. Концепция резонанса.

Взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах. Электронные (индуктивный, мезомерный, гиперконъюгации) и пространственные эффекты в молекулах органических соединений.

Тема 1.5. Реакционная способность органических соединений

Представление о механизмах реакций органических соединений. Гомо- и гетеролитический разрыв ковалентных связей, промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбокатионы, карбанионы. Субстрат и реагент. Нуклеофильные, электрофильные и радикальные реагенты. Классификация реакций по характеру превращения (замещение, присоединение, элиминирование), типу реагента и молекулярности скоростьопределяющей стадии. Перициклические реакции.

Энергетический профиль реакции: переходные состояния (активированные комплексы), энергия активации, тепловой эффект реакции. Гомогенный, гетерогенный и межфазный катализ.

Тема 1.6. Важнейшие источники информации об органических соединениях и их реакциях

Словари органических соединений, справочники по физическим и химическим свойствам органических соединений. Указатели синтезов и сборники препаративных методик. Информационные службы и компьютерные базы данных о методах получения и свойствах органических соединений.

Раздел 2. Углеводороды

Тема 2.1. Алканы

Гомологический ряд, номенклатура и изомерия, алкильные радикалы. Природные источники алканов. Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление различных классов органических соединений, реакция Вюрца и родственные процессы (реакция Кори-Хауза), протолиз металлоорганических соединений, декарбоксилирование и электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе).

Электронное и пространственное строение алканов, длины связей и валентные углы (sp^3 -гибридизация). Вращательная (конформационная) изомерия. Представление об относительных энергиях конформационных изомеров этана, пропана и бутана. Конформеры. Физические свойства алканов и их зависимость от длины углеродной цепи и степени ее разветвленности. Соединения включения.

Химические свойства алканов. Общие представления о механизме цепных свободнорадикальных реакций замещения в алканах: галогенирование, сульфохлорирование, окисление. Парофазное и жидкофазное нитрование алканов. Сравнение региоселективности реакций хлорирования и

бромирования, относительная стабильность алкильных радикалов. Термолиз алканов.

Основные пути использования алканов.

Тема 2.2. Алкены

Номенклатура. Структурная и пространственная изомерия (цис/транс- и Z/E-номенклатура). Способы образования двойной связи: дегидрирование алканов, частичное (парциальное) гидрирование алкинов, дегидрогалогенирование алкилгалогенидов и дегидратация спиртов (правило Зайцева), термическое разложение четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана), и N-оксидов третичных аминов (реакция Крупа), восстановительное сочетание (реакция МакМарри) и олефинирование карбонильных соединений (реакция Виттига), метатезис алкенов.

Электронное строение алкенов (sp^2 -гибридизация). Физические свойства.

Общие сведения о реакционной способности алкенов. Гетерофазное каталитическое гидрирование, гомогенное гидрирование. Проявление в теплотах гидрирования относительной стабильности структурных и геометрических изомеров алкенов.

Присоединение электрофильных реагентов по связи C=C (реакции Ad_E): галогенов (галогенирование), галогеноводородов (гидрогалогенирование), смешанных галогенидов, воды (гидратация). Общие представления о механизме. Региоселективность этих реакций: правило Марковникова и его современная интерпретация. Кабокатионы, их строение и факторы, влияющие на устойчивость. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Стереохимия электрофильного присоединения.

Оксосинтез. Гидроборирование и его использование для восстановления и гидратации алкенов.

Особенности радикального присоединения бромоводорода к несимметрично замещенным алкенам (присоединение по Харашу). Теломеризация алкенов.

Реакции окисления C=C связи: эпоксицирование (реакция Прилежаева), син-дигидроксилирование (перманганатом калия по Вагнеру и тетраоксидом осмия), методы анти-дигидроксилирования. Окисление терминальных алкенов в карбонильные соединения, катализируемое солями палладия. Озонолиз алкенов, окислительное и восстановительное расщепление озонидов.

Полимеризация алкенов как важный метод получения высокомолекулярных соединений.

Реакции алкенов по аллильному положению: галогенирование, окисление, окислительный аммонолиз. Представление об электронном строении и устойчивости аллильных радикала, катиона и аниона (узловые свойства π -МО).

Тема 2.3. Алкины

Номенклатура и изомерия алкинов. Карбидный и пиролизный методы получения ацетилена, применение ацетилена в синтезе гомологов. Способы

образования тройной связи, основанные на реакциях дегидрогалогенирования.

Электронное строение (sp-гибридизация). Физические свойства алкинов.

Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Способы стереоселективного восстановления алкинов в алкены: каталитическое гидрирование, восстановление натрием в жидком аммиаке. Гидроборирование алкинов в синтезе алкенов, диенов, альдегидов. Региоселективные гидроборирующие агенты.

Электрофильное присоединение к алкинам: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция Кучерова). Оксосинтез с использованием алкинов. Нуклеофильное присоединение по тройной связи в синтезе практически важных винильных производных.

Кислотные свойства терминальных алкинов, ацетилениды металлов, реактивы Иоцича. Использование алкинов и ацетиленидов металлов в органическом синтезе, реакции Фаворского и Реппе. Изомеризация алкинов, ацетилен-алленовая перегруппировка.

Алкины как диенофилы. Циклоолигомеризация алкинов. Окислительное сочетание терминальных алкинов (реакция Глазера). Полиацетилен.

Тема 2.4. Алкадиены

Классификация, номенклатура и изомерия. Важнейшие 1,3-диены и способы их получения реакциями дегидрирования, дегидрогалогенирования, дегидратации. Получение 1,3-бутадиена из этилового спирта (Лебедев). Синтезы на основе ацетилена и его гомологов (реакции Реппе, Фаворского, различные варианты сочетания алкинов и продуктов их превращений).

Особенности электронного строения: сопряжение кратных связей (π, π -сопряжение). Представление о делокализованных π -МО сопряженных диенов. Пространственное строение сопряженных диенов (S-цис- и S-транс-конформации).

Химические свойства 1,3-диенов: каталитическое гидрирование, электрофильное присоединение галогенов и галогеноводородов. Образование в этих реакциях продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Представление о кинетическом и термодинамическом контроле состава продуктов.

Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез) как пример перициклического процесса. Понятие о правилах Вудварда-Хоффмана; представление о разрешенных и запрещенных по симметрии реакциях циклоприсоединения с позиций рассмотрения граничных МО реагентов.

Полимеризация и циклоолигомеризация 1,3-диенов. Природный и синтетический каучуки. Гуттаперча. Вулканизация каучука. Понятие об изопреноидах. Каротиноиды.

Аллены: электронное и пространственное строение. Представление об энантиомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода. Особенности реакций присоединения к алленам. Кумулены.

Тема 2.5. Алициклические углеводороды

Классификация, номенклатура и структурная изомерия. Методы синтеза алициклических углеводородов из ациклических предшественников внутримолекулярными реакциями. Реакции циклоприсоединения как важный метод синтеза трех-, четырех- и шестичленных карбоциклов: присоединение карбенов к кратным связям, димеризация алкенов, диеновый синтез. Гидрирование ароматических углеводородов. Реакции расширения и сужения циклов.

Пространственное строение циклоалканов. Конформации циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные положения заместителей. Конфигурационная изомерия производных циклопропана и циклогексана.

Относительная устойчивость циклов по данным теплот сгорания и взаимопревращений циклов разных размеров, ее анализ на основе представлений о различных типах напряжений. Сравнение химических свойств циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Стереохимия реакций присоединения к циклогексенам. Общие представления о средних циклах и макроциклах. Методы макроциклизации. Транс-аннулярные реакции.

Полициклические насыщенные углеводороды. Номенклатура и типы бициклических систем: соединения с изолированными циклами, спираны, конденсированные и мостиковые бициклы. Декалины и их пространственное строение. Представление о природных циклических системах терпенов и стероидов: ментол, пинены, камфора, холестерин. Каркасные соединения (адамantan). Представление о катенанах и ротоксанах.

Тема 2.6. Одноядерные ароматические углеводороды (арены)

Классификация. Номенклатура и изомерия гомологов бензола. Получение ароматических углеводородов в промышленности: каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы.

Электронное строение бензольного кольца и особенности химических свойств бензола: относительная устойчивость к окислению, склонность к реакциям замещения, теплоты реакций гидрирования и сгорания бензола, его образование в реакции диспропорционирования циклогексена и циклогексадиена («необратимый катализ» Зелинского). Понятие об ароматичности и ее критериях, правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий-катионы, цикlopентадиенил-анион, азулен, аннулены.

Гидрирование бензола, восстановление натрием в жидком аммиаке до дигидробензола (восстановление по Берчу).

Реакции ароматического электрофильного замещения (S_E ароматическое): сульфирование, нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование (реакция Фриделя-Крафтса). Представление о механизме реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду и его экспериментальном обосновании. π -Комплексы и σ -комплексы (аренониевые ионы). Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и

скорость реакции. Активирующие и дезактивирующие заместители. *Орто*-, *пара*- и *мета*-ориентанты. Согласованная и несогласованная ориентация. Значение реакций S_E ароматическое для функционализации и промышленной переработки аренов.

Алкилбензолы. Способы получения с использованием реакций алкилирования и ацилирования бензола, реакция Вюрца-Фиттига и другие процессы кросс-сочетания, восстановление жирноароматических кетонов. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце и особенности ориентации в этих реакциях. Протонирование полиалкилбензолов, образование стабильных арениевых ионов. Дезалкилирование, диспропорционирование, изомеризация алкилбензолов. Реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи. Причины устойчивости бензильных радикалов. Озонолиз алкилбензолов.

Стирол, стильбены, фенилацетилен.

Тема 2.7. Многоядерные арены

Общие представления о производных дифенилметана, трифенилметана, дифенила. Атропоизомерия в ряду дифенила.

Нафталин. Источники нафталина и других многоядерных углеводородов. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Химические свойства нафталина: каталитическое гидрирование и восстановление натрием в жидком аммиаке. Окисление нафталина и его производных. Реакции электрофильного замещения в нафталиновом ядре. Сульфирование нафталина в условиях кинетического и термодинамического контроля.

Антрацен, фенантрен: электронное строение и ароматичность, особенности химических свойств.

Раздел 3. Гомофункциональные соединения

Тема 3.1. Галогенпроизводные углеводородов

Моногалогензамещенные алканы, их номенклатура и изомерия. Способы образования связи углерод-галоген при насыщенном атоме углерода: замещение атома водорода, реакции присоединения по кратной связи, замещение гидроксильной группы. Особенности синтеза фторалканов. Полярность и поляризуемость связи C-Hal. Физические свойства галогеналканов.

Химические свойства галогеналканов. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена как метод получения органических соединений различных классов (спиртов, простых и сложных эфиров, тиолов, сульфидов, аминов, нитроалканов, нитрилов, соединений фосфора). Представление об «идеализированных» механизмах реакций нуклеофильного замещения S_N2 и S_N1 , экспериментальных подходах к их установлению. Кинетика, стереохимия, энергетический профиль, влияние природы субстрата, реагента и растворителя на скорость реакций S_N1 и S_N2 -типов. Анхимерное содействие. Перегруппировки карбокатионов в ходе S_N1 реакций. Орбитальный и зарядовый контроль региоселективности реакций

амбидентных нуклеофилов (правило Корнблума). Смешанный ион-парный механизм.

Реакции элиминирования (дегидрогалогенирование) в синтезе алкенов. Механизмы E1, E2 и E1cB. Направление элиминирования, правило Зайцева, элиминирование по Гофману. Стереохимия E2-реакций (*анти*-элиминирование). Факторы, влияющие на конкуренцию реакций замещения и элиминирования, использование этих представлений при планировании направленных синтезов на основе галогенпроизводных углеводородов.

Восстановительные превращения моногалогеналканов, взаимодействие с металлами (реакция Вюрца). Окисление первичных галогеналканов (Корнблум).

Полигалогенпроизводные простейших углеводородов: ди-, три- и тетрахлорметаны, гексахлорциклогексан, фреоны. Способы получения и применение.

Соединения с повышенной подвижностью атома галогена. Аллил- и бензилгалогениды, способы их получения и особенности химических свойств. Аллильные перегруппировки. Хлорметилирование ароматических соединений. Ди- и трифенилхлорметаны. Стабилизированные радикалы и карбокатионы.

Соединения с пониженной подвижностью атома галогена. Винилхлорид и хлоропрен. Способы их получения, химические свойства и применение. Полихлорированные и полифторированные производные этилена. Тефлон.

Ароматические галогенпроизводные. Способы получения: галогенирование ароматических углеводородов, синтез из солей диазония. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена. Механизм отщепления-присоединения (кинезамещение): генерирование и фиксация дегидробензола. Механизм присоединения-отщепления S_NAr , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные σ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

Тема 3.2. Металлоорганические соединения

Способы получения из галогенпроизводных и углеводородов, обладающих СН-кислотностью. Роль растворителя в синтезе реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка. Природа связи углерод-металл. Химические свойства магний- и литийорганических соединений: взаимодействие с протонодонорными соединениями, галогенами, кислородом, галогенпроизводными углеводородов, карбонильными соединениями, производными карбоновых кислот, оксиранами и диоксидом углерода. Использование в синтезе других элементарноорганических соединений. Комплексные диалкил- и диарилкупраты. Особенности реакций органических соединений переходных металлов (реакция Хека).

Тема 3.3. Спирты

Одноатомные насыщенные спирты. Классификация, номенклатура, изомерия.

Основные способы получения спиртов: гидратация алкенов, гидролиз галогенпроизводных углеводородов, восстановление карбонильных

соединений и сложных эфиров, синтезы с использованием металлоорганических соединений. Промышленные способы получения простейших алифатических спиртов, циклогексанола. Водородная связь и ее проявление в физических свойствах спиртов.

Химические свойства: кислотно-основные свойства (алкоголяты), замещение гидроксильной группы на галоген действием галогеноводородов и галогенангидридов минеральных кислот, дегидратация; рассмотрение этих реакций с позиций общих представлений о механизмах нуклеофильного замещения и отщепления в алифатическом ряду. Синтез, свойства, синтетическое использование алкиловых эфиров минеральных кислот. Диметилсульфат как метилирующий реагент. Эфиры сульфоновых кислот (сульфонаты). Спирты и алкоголяты как нуклеофильные агенты, их взаимодействие с галогенпроизводными углеводородов (синтез простых эфиров по Вильямсону). Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленовым соединениям, взаимодействие с карбонильными соединениями, карбоновыми кислотами и их производными. Окисление и дегидрирование спиртов; реакция Оппенауэра.

Ненасыщенные и ароматические спирты. Аллиловый спирт. Методы синтеза, химические свойства и их особенности, связанные с аллильным положением гидроксильной группы. Эпоксидирование аллиловых спиртов по Шарплессу. Понятие об асимметрическом синтезе. Пропаргиловый спирт. Бензиловый спирт, ди- и трифенилкарбинолы, методы синтеза и химические свойства. Виниловый спирт и его производные. Винилацетат и полимеры на его основе. Природные ненасыщенные спирты.

Тема 3.4. Многоатомные спирты.

Гликоли, способы их получения, физические и химические свойства: окисление тетраацетатом свинца и йодной кислотой, взаимодействие с гидроксидом меди и борной кислотой, дегидратация, пинаколиновая перегруппировка. Этиленгликоль, ди- и полиэтиленгликоли. Глицерин: методы синтеза и свойства. Пентаэритрит, ксилит, сорбит. Эфиры многоатомных спиртов и азотной кислоты.

Тема 3.5. Фенолы

Классификация, изомерия и номенклатура. Фенол и его гомологи. Нафтолы. Многоатомные фенолы.

Способы введения гидроксильной группы в ароматическое ядро: щелочное плавление солей сульфокислот, гидролиз галогенпроизводных, замена аминогруппы на гидроксил через соли диазония, кумольный способ получения фенола.

Химические свойства. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению с алифатическими спиртами, влияние заместителей на кислотность фенолов. Получение фенолятов, простых и сложных эфиров фенолов. Перегруппировка Кляйзена аллиловых эфиров фенолов. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование. Перегруппировка Фриса сложных эфиров фенолов как метод С-ацилирования фенолов. Конденсация фенолов с формальдегидом,

фенолоформальдегидные смолы. Специфические реакции электрофильного замещения, характерные для фенолов и фенолятов: карбоксилирование (реакция Кольбе-Шмитта), нитрозирование, азосочетание, введение ацильной и формильной групп (реакции Гаттермана, Хеша, Раймера-Тимана, Вильсмайера-Хаака). Гидрирование и окисление фенолов. Стабильные феноксильные радикалы. Фенольные стабилизаторы полимерных материалов. Основные пути использования замещенных фенолов.

Тема 3.6. Простые эфиры

Номенклатура, классификация.

Диалкиловые эфиры, способы получения, основанные на реакциях присоединения спиртов к алкенам, взаимодействия алкилгалогенидов с алкоголями (реакция Вильямсона), дегидратации спиртов. Использование этих реакций для защиты ОН группы.

Взаимодействие с протонными кислотами и кислотами Льюиса. Реакции расщепления и окисления простых эфиров. Образование гидропероксидов, их обнаружение и разложение.

Виниловые эфиры, их получение и гидролиз. Жирноароматические и ароматические простые эфиры.

Циклические простые эфиры. Тетрагидрофуран. 1,4-Диоксан. Краун-эфиры, комплексообразование с ионами металлов, применение в межфазном катализе. Оксираны, способы получения реакциями окисления олефинов (реакция Прилежаева) и циклизации галогенгидринов. Взаимодействие оксиранов с галогеноводородами, водой, спиртами, этиленгликолем, аммиаком и аминами, магниорганическими соединениями. Изомеризация оксиранов под действием кислот и оснований. Эпихлоргидрин.

Тема 3.7. Органические соединения серы

Классификация и номенклатура. Тиоспирты (меркаптаны), тиоэфиры (сульфиды), сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты и их производные. Основные способы получения и химические свойства. Сульфониевые соли и илиды серы, использование в реакциях эпоксидирования и циклопропанирования.

Тема 3.8. Карбонильные соединения: получение и реакции по карбонильной группе

Классификация, изомерия и номенклатура. Альдегиды и кетоны, промышленные методы синтеза важнейших представителей. Общие способы образования карбонильной группы: окисление алканов и алкиларенов, озонлиз и каталитическое окисление олефинов, оксосинтез, гидратация алкинов (реакция Кучерова, гидроборирование - окисление), гидролиз геминальных дигалогенидов и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, первичных алкил- и бензилгалогенидов, тозилатов, окислительное расщепление гликолей, изомеризация оксиранов и пинаколиновая перегруппировка. Синтез альдегидов и кетонов из карбоновых кислот и их производных: восстановление хлорангидридов (реакция Розенмунда Зайцева) и нитрилов, реакции производных карбоновых кислот с металлоорганическими соединениями, пиролиз солей

карбоновых кислот и его каталитические варианты. Синтез макроциклических кетонов (работы Ружички). Мускон, цибетон. Получение ароматических карбонильных соединений ацилированием аренов (реакция Фриделя-Крафтса и родственные процессы).

Электронное строение группы $C=O$: распределение электронной плотности и его связь с реакционной способностью карбонильной группы. Основные физические свойства важнейших альдегидов и кетонов.

Химические свойства. Общие представления о механизме реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе альдегидов и кетонов, роль кислотного и основного катализа, относительная реакционная способность альдегидов и кетонов. Присоединение гетероатомных нуклеофилов: гидратация, образование полуацеталей, ацеталей и их тиоаналогов, бисульфитных производных, гем-дигалогенидов. Применение этих процессов для защиты, восстановления и обращения полярности карбонильной группы, а также выделения и очистки карбонильных соединений. Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ). Взаимодействие с азотцентрированными нуклеофилами: реакции с первичными и вторичными аминами (имины, енамины), получение оксимов, гидразонов, азинов, замещенных гидразонов и семикарбазонов. Особенности реакций формальдегида и других простейших альдегидов с аммиаком (уротропин). Действие уротропина на бензилгалогениды (реакция Соммле). Син-, анти-изомерия оксимов; перегруппировка Бекмана. Восстановление оксимов, иминов, восстановительное аминирование карбонильных соединений (реакция Лейкарта-Валлаха). Катализируемое основанием разложение гидразонов как способ восстановления карбонильных соединений (реакция Кижнера - Вольфа). Взаимодействие карбонильных соединений с C -нуклеофилами: цианидами, металлоорганическими соединениями, алкинами, илидами фосфора (реакция Виттига и ее модификации) и серы, алкенами и фенолами.

Тема 3.9. Реакции карбонильных соединений с участием углеводородных радикалов.

Кето-енольная таутомерия и связанные с ней свойства карбонильных соединений: галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование, алкилирование. Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Способы управления регионаправленностью перекрестной альдольной конденсации. Конденсация Клайзена Шмидта. Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями других типов, содержащих активную метиленовую группу (реакция Кневенагеля). Реакция Манниха. Бензоиновая конденсация.

Реакции электрофильного замещения в ароматических альдегидах и кетонах. Ацетофенон, бензофенон.

Тема 3.10. Окислительно-восстановительные реакции карбонильных соединений.

Окисление альдегидов до карбоновых кислот, окисление кетонов без разрыва и с разрывом углерод-углеродных связей (реакция Байера-

Виллигера). Каталитическое гидрирование карбонильных соединений, восстановление комплексными гидридами металлов, спиртами в присутствии алкоголятов алюминия (равновесие Меервейна Понндорфа Верлея, реакция Тищенко), амальгамированным цинком и соляной кислотой (реакция Клемменсена), восстановление кетонов металлами с образованием металл-кетиллов и пинаконов. Взаимодействие неенолизирующихся альдегидов со щелочами (реакции Канниццаро).

Тема 3.11. Дикарбонильные соединения. α,β -Непредельные карбонильные соединения. Хиноны

Глиоксаль, диацетил и его диоксим, ацетилацетон (таутомерия, хелатные металлические комплексы). Бензил.

Общие методы синтеза α,β -непредельных альдегидов и кетонов. Электронное строение и его связь с реакционной способностью α,β -непредельных карбонильных соединений. Эффект винилогии. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения водорода, воды, спиртов, галогеноводородов, бисульфита натрия, аммиака и аминов, циановодорода, металлоорганических соединений и СН-активных соединений (реакция Михаэля). Аннелирование. Эпоксидирование пероксидами в присутствии оснований (реакция Вейца-Шеффера).

Хиноны. Получение *o*- и *n*-бензо- и нафтохинонов, антрахинона. Хингидрон. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлороводорода, анилина, уксусного ангидрида, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и α,β -непредельных кетонов. Представление о природных соединениях ряда хинонов.

Тема 3.12. Карбоновые кислоты

Алифатические и ароматические одноосновные карбоновые кислоты, их номенклатура.

Методы получения: окисление углеводов, спиртов и карбонильных соединений, синтезы с использованием магний- и литийорганических реагентов, оксида углерода(II), малонового эфира, гидролиз нитрилов и сложных эфиров. Синтез уксусной кислоты карбонилированием метанола на родиевом катализаторе. Природные источники карбоновых кислот. Высшие карбоновые кислоты: маргариновая, пальмитиновая, стеариновая.

Физические свойства карбоновых кислот, образование ассоциатов.

Химические свойства. Кислотность, ее связь с электронным строением карбоновых кислот и их анионов, зависимость от характера и положения заместителей в алкильной цепи или бензольном ядре. Понятие о корреляционных уравнениях (константы Гаммета). Производные карбоновых кислот: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, гидразиды, азиды, гидроксамовые кислоты, ортоэфиры, амидины, нитрилы, образование их из карбоновых кислот. Представление о механизмах взаимопревращений карбоновых кислот и их производных, роль кислотного и основного катализа. Этерификация, восстановление и галогенирование кислот (реакция Геля-Фольгарда-Зелинского). Реакции замещения в

бензольном кольце кислот ароматического ряда. Представление об основных путях использования карбоновых кислот.

Тема 3.13. Производные карбоновых кислот

Соли карбоновых кислот. Реакция декарбоксилирования и ее каталитические варианты, анодное окисление карбоксилат-анионов (реакция Кольбе), действие галогенов на серебряные соли (реакция Бородина-Хунсдиккера). Практическое использование солей карбоновых кислот. Мыла.

Хлорангидриды: реакции с нуклеофилами и использование хлорангидридов в качестве агентов ацилирования, восстановление в альдегиды, реакции с магнийорганическими соединениями. Бензоилхлорид, особенности строения и реакционной способности (бензоилирование по Шоттену-Бауману).

Ангидриды карбоновых кислот как ацилирующие агенты, реакция Перкина. Кетены. Методы синтеза. Ацилирование кетенами нуклеофильных реагентов. Получение уксусного ангидрида. Дикетен.

Сложные эфиры. Получение из карбоновых кислот, ангидридов, хлорангидридов. Восстановление комплексными гидридами металлов, щелочными металлами в спиртах (метод Буво-Блана). Ацилоиновая конденсация. Взаимодействие сложных эфиров с реактивами Гриньяра, особенности его протекания в присутствии алкоксидов титана (реакция Кулинковича). Реакции омыления, перегидрификации и сложноэфирной конденсации. Представление об основных путях использования сложных эфиров.

Амиды. Получение из карбоновых кислот и их производных, из оксимов (перегруппировка Бекмана). Причины пониженной основности и повышенной кислотности амидов по сравнению с аммиаком и аминами. Основные пути превращения в амины (восстановление, реакция Гофмана и родственные ей превращения азидов и гидроксамовых кислот), реакция с азотистой кислотой, представление об основных путях использования амидов.

Нитрилы. Синтез из галогенпроизводных углеводородов, амидов карбоновых кислот и оксимов. Частичный и полный гидролиз, алкоголиз, каталитическое гидрирование, гидридное восстановление, реакции с магнийорганическими соединениями. Нитрилоксиды, реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Амидины, причины их повышенной основности по сравнению с амидами и аминами.

Тема 3.14. Дикарбоновые кислоты. Непредельные карбоновые кислоты

Общие методы синтеза дикарбоновых кислот, способы получения важнейших представителей. Кислотные свойства и их зависимость от взаимного расположения карбоксильных групп. Щавелевая кислота, ее свойства. Диэтилоксалат, реакции сложноэфирной конденсации с его участием и их использование в синтезе циклических соединений. Малоновая кислота. Декарбоксилирование замещенных малоновых кислот. Химические свойства малонового эфира: алкилирование, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Кневенагеля), присоединение по активированной

электроноакцепторными заместителями кратной связи (реакция Михаэля), окислительная конденсация. Синтетическое использование продуктов этих реакций для получения карбоновых кислот (синтезы Конрада) и циклических соединений. Янтарная и глутаровая кислоты: образование ангидридов и имидов. Сукцинимид, его применение в реакции бромирования. Адипиновая кислота и ее производные, их свойства и пути практического использования. Фталевая кислота и ее производные: фталевый ангидрид, фталимид. Репелленты, пластификаторы. Терефталевая кислота, диметилтерефталат, лавсан.

Непредельные карбоновые кислоты. Методы получения α,β -непредельных карбоновых кислот. Электронное строение, взаимное влияние карбоксильной группы и связи $C=C$. Присоединение к двойной углерод-углеродной связи воды, аммиака и аминов, галогеноводородов. Регионаправленность этих реакций. Методы получения и пути использования акриловой, метакриловой кислот и их производных. Полиметилметакрилат. Природные источники и практическое значение олеиновой, линолевой, линоленовой, арахиновой кислот. Понятие о простагландинах. Липиды, жиры, масла.

Непредельные дикарбоновые кислоты. Малеиновая и фумаровая кислоты. Зависимость их химических свойств от пространственного строения. Малеиновый ангидрид и ацетилендикарбоновая кислота в диеном синтезе.

Тема 3.15. Производные угольной кислоты

Фосген, мочевины, эфиры угольной и хлоругольной кислот, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты. Гуанидин, причины высокой основности.

Тема 3.16. Нитросоединения

Номенклатура и классификация.

Способы получения нитросоединений: нитрование углеводородов, обмен атома галогена на нитрогруппу, окисление аминов, синтез ароматических нитросоединений из аминов через соли диазония.

Электронное строение нитрогруппы и ее электроноакцепторный характер. CN -Кислотность и связанные с ней свойства алифатических нитросоединений. Таутомерия нитросоединений и реакции аци-формы: нитрозирование, конденсация с карбонильными соединениями (Андри), гидролиз (реакция Нефа), перегруппировка в гидроксамовые кислоты. Синтез гидросиламина из динитроэтана. Превращение нитроалканов в нитрилоксиды. Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения нитрилоксидов.

Специфические свойства ароматических нитросоединений: электрофильное замещение и влияние нитрогруппы как заместителя на скорость и ориентацию в этих реакциях; нуклеофильное замещение в нитроаренах. Полное и частичное восстановление нитроаренов в кислой и щелочной средах. Продукты неполного восстановления нитросоединений: нитрозосоединения (димеризация), фенилгидросиламин, азоксибензол, азобензол, гидразобензол. Бензидиновая перегруппировка.

Тема 3.17. Амины

Классификация, номенклатура. Первичные, вторичные и третичные амины.

Способы получения, основанные на реакциях нуклеофильного замещения в ряду галоген- и гидроксипроизводных углеводородов, восстановления нитросоединений (работы Зинина), азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, перегруппировках *N*-галогенамидов по Гофману, азидов по Курциусу. Замещение гидроксигруппы на аминогруппу в 2-нафтоле (реакция Бухерера).

Электронное строение аминогруппы, пространственное строение аминов. Физические свойства, их связь со способностью аминов к образованию водородных связей.

Химические свойства. Роль неподеленной электронной пары азота в проявлении основных и нуклеофильных свойств алкил- и ариламинов. Основность и кислотность аминов, зависимость от природы углеводородных радикалов. Взаимодействие с электрофильными реагентами: алкилирование, гидроксипроизводство, ацилирование, нитрозирование. Окисление алифатических и ароматических аминов. Четвертичные аммониевые соли, применение в качестве катализаторов межфазного переноса. Четвертичные аммониевые основания и оксиды аминов: реакции разложения с образованием олефинов (реакции Гофмана и Коупа).

Особенности свойств ароматических аминов. Реакции электрофильного замещения. Ацилирование ароматических аминов как способ защиты аминогруппы. Сульфаниловая кислота и сульфамидные препараты.

Тема 3.18. Диазо- и азосоединения

Диазотирование ароматических аминов (реакция Грисса), способы его осуществления, побочные реакции. Взаимопревращения различных форм диазосоединений. Реакции солей диазония, протекающие с выделением азота, их использование для получения функциональных производных ароматических соединений (реакция Зандмейера) и для удаления аминогруппы. Арилирование ароматических и ненасыщенных соединений. Реакции диазосоединений, протекающие без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

Диазосоединения алифатического ряда: диазометан, диазоуксусный эфир. Синтезы на их основе (циклопропанирование кратной связи, получение метиловых эфиров карбоновых кислот, взаимодействие с карбонильными соединениями, синтез Арндта-Эйстерта).

Тема 3.19. Органические соединения фосфора

Типы органических соединений фосфора, фосфины, эфиры фосфористой и фосфорной кислот. Фосфониевые соли и илidy фосфора. Использование органических соединений фосфора в промышленности и тонком органическом синтезе.

Раздел 4. Гетерофункциональные соединения

Тема 4.1. Гидроксикарбоновые кислоты

Номенклатура и классификация. Алифатические гидроксикислоты. Природные источники и важнейшие представители гидроксикислот: гликолевая, молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты. Стереохимия природных α -гидроксикислот.

Циангидриновый синтез α -гидроксикислот. Синтез β -гидроксикислот реакцией Реформатского.

Химические свойства. Реакции с обращением и сохранением конфигурации, работы Вальдена. Направленность процесса дегидратации в зависимости от взаимного расположения карбоксильной и гидроксигруппы. Лактиды, лактоны.

Ароматические гидроксикислоты: получение карбоксилированием фенолятов и нафтолятов по Кольбе-Шмитту. Получение простых и сложных эфиров. Салициловая кислота, аспирин, салол.

Тема 4.2. Оксокарбоновые кислоты

Номенклатура и классификация. Пировиноградная кислота, ее синтез и свойства (декарбоксилирование и декарбонилирование).

Ацетоуксусная кислота, ее свойства. Получение сложных эфиров β -кетокислот по реакции Клайзена. Ацетоуксусный эфир, его СН-кислотность и таутомерия, бромирование, нитрозирование, азосочетание, взаимодействие с бисульфитом натрия, циановодородом, гидроксиламином и производными гидразина. Образование металлических производных, их строение и двойственная реакционная способность. Реакции алкилирования, ацилирования, окислительное сочетание, конденсация Кневенагеля, присоединение по Михаэлю в синтезе кетонов и карбоновых кислот на основе ацетоуксусного эфира (кетонное и кислотное расщепление).

Тема 4.3. Углеводы

Номенклатура и классификация.

Моносахариды, важнейшие пентозы и гексозы. Стереои́зомерия, конфигурационные ряды.

Кольчато-цепная таутомерия. Пиранозные и фуранозные формы, α - и β -аномеры. Мутаротация. Эпимеризация. Гликозиды. Особые свойства гликозидного гидроксила. Реакции, протекающие при участии гликозидной гидроксильной группы и используемые для выяснения структурных и стереохимических характеристик моносахаридов: окисление и восстановление, ацилирование, алкилирование, образование фенилгидразонов и озаонов, переходы от низших моносахаридов к высшим и обратно (синтез Килиани-Фишера, деградация по Волю).

Дисахариды (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды: целлюлоза и крахмал. Углеводы как доступные источники хиральных органических соединений. Представление о нуклеозидах, нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.

Тема 4.4. Аминокислоты

Номенклатура и классификация. Важнейшие природные α -аминокислоты, стереохимия и конфигурационные ряды.

Синтезы из альдегидов и кетонов (синтез Штреккера), галоген- и кетокарбоновых кислот. Методы синтеза β -аминокислот, основанные на реакциях непредельных и дикарбоновых кислот.

Кислотно-основные свойства аминокислот и зависимость их строения от pH среды. Изoeлектрическая точка. Образование производных по карбоксильной и аминогруппе, бетаины. Взаимодействие с азотистой кислотой. Превращения аминокислот, протекающие при нагревании, и зависимость их результата от взаимного расположения функциональных групп. Дегидратация α -аминокислот с образованием дикетопиперазинов. Представление о пептидном синтезе. Белки, их структура и биологическая роль. γ -Аминомасляная кислота. Капролактан и его техническое значение. Антралиловая и п-аминобензойная кислоты.

Раздел 5. Гетероциклические соединения

Тема 5.1. Классификация гетероциклических систем

Признаки классификации. Ароматические гетероциклические соединения с одним и несколькими гетероатомами.

Тема 5.2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Фуран, тиофен, пиррол, их ароматичность. Синтез из 1,4-дикарбонильных соединений (метод Паалы-Кнорра), из углеводов, взаимопревращения пятичленных гетероциклов (Юрьев).

Реакции электрофильного замещения в фуране, пирроле, тиофене, направление вхождения электрофила. Ацидофобность фурана и пиррола. Фурфурол.

Кислотные свойства пиррола и их использование в синтезе. Пиррольный цикл как структурный фрагмент хлорофилла и гемоглобина.

Индол и его производные. Методы построения индольного ядра, основанные на использовании ароматических аминов и арилгидразонов (реакция Фишера). Регионаправленность реакций электрофильного замещения в индоле. Представление о природных соединениях индольного ряда. Индиго.

Тема 5.3. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

Пиразол, имидазол, бензимидазол, их кислотно-основные свойства. 1,3-Тиазол. Соли 1,3-диалкиламидазолия и понятие об органокатализе.

Тема 5.4. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Пиридин и его гомологи. Номенклатура и изомерия производных. Синтез Ганча.

Ароматичность и основность пиридинового цикла. Проявление нуклеофильных свойств: реакции с электрофилами по атому азота и образование N-оксида. Отношение пиридина и его гомологов к окислителям.

Особенности реакций электрофильного замещения в ядре пиридина и его *N*-оксида. Аминирование как реакция нуклеофильного замещения (реакция Чичибабина).

Хинолин и его простейшие производные. Методы построения хинолинового ядра (синтезы Скраупа и Дебнера-Миллера). Основность и реакции электрофильного замещения в сравнении со свойствами пиридина. Изохинолин.

N-содержащие гетероциклы в природе. Понятие об алкалоидах.

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

РЕКОМЕНДУЕМАЯ УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990
2. Органическая химия: Учебник для вузов в 2 кн. (Под ред. Н.А. Тюкавкиной) - М.: Дрофа, 2002, 2008.
3. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2 т. М.: Академкнига, 2008
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2002

Дополнительная

1. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: МГУ, 1990
2. Агрономов А.Е. Сборник задач по органической химии. Изд. МГУ, 2000
3. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976
4. Веселовская Т.К. и др. Вопросы и задачи по органической химии. Л.: Химия, 1988
5. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979
6. Курц А.Л., Ливанцов М.В., Чепраков А.В., Ливанцова Л.И., Зайцева Г.С., Кабачник М.М. Задачи по органической химии с решениями. М.: БИНОМ, 2006
7. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: Бином, 2006
8. Марч Дж. Органическая химия: В 4 т. М.: Мир, 1985
9. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974
10. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В 2 кн. М.: Химия, 1974
11. Органикум: В 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. М.: Мир, 2008
12. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988
13. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Т. 1-4. М.: МГУ, 2004-2007
14. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: В 2 т. М.: Мир, 1978
15. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 2001
16. Терней А. Современная органическая химия: В 2 т. М.: Мир, 1981
17. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2003
18. Янковский С. А., Данилова Н. С. Задачи по органической химии. М., 2000

Примерная тематика лабораторного практикума

Тема I. Методы очистки органических веществ: экстракция, перегонка, сублимация, перекристаллизация.

- Очистка неизвестного органического вещества методом перегонки и его идентификация
- Разделение смеси двух жидкостей фракционной перегонкой
- Перекристаллизация и идентификация неизвестного органического вещества
- Очистка органического вещества методом перекристаллизации из смеси растворителей
- Выбор подходящего растворителя для кристаллизации органического вещества
- Выделение органического вещества из водного раствора его соли методом экстракции

Тема II. Синтез ненасыщенных алифатических соединений и реакции присоединения к двойной связи

- Образование двойной связи реакциями элиминирования:
- Реакции присоединения (брома) к кратной связи:
- Реакции циклоприсоединения

Тема III. Образование связи углерод-гетероатом и углерод-углерод в ароматическом ряду (реакции электрофильного замещения)

- Бромирование
- Нитрование
- Сульфирование
- Алкилирование
- Ацилирование

Тема IV. Образование связи углерод-гетероатом реакциями нуклеофильного замещения

- Реакции замещения атома галогена
- Реакции замещения ОН-группы

Тема V. Образование связи углерод-кислород реакциями окисления

- Окисление боковой цепи аренов
- Окисление ароматического ядра

- Окисление спиртов

Тема VI. Синтезы на основе карбонильных соединений

- Магнийорганический синтез
- Образование связи углерод-гетероатом реакциями нуклеофильного присоединения к карбонильной группе: синтез иминов и ацеталей, сложных эфиров, амидов
- Образование связи углерод-углерод и углерод-гетероатом реакциями енольных форм
- Реакции гетероциклизации
- Окислительно-восстановительные реакции карбонильных соединений

Тема VII. Синтез аминов и реакции диазотирования

- Восстановление азотсодержащих соединений
- Диазосоединения в органическом синтезе

Примерная тематика коллоквиумов

1) Общие приемы работы в лаборатории органической химии. Очистка и определение констант органических веществ.

Чистое органическое вещество и его константы (т. кип., т. пл., n_D^{20}). Способы определения этих констант. Методы выделения и очистки органических веществ. Экстракция. Перегонка при обычном и уменьшенном давлении, перегонка с водяным паром. Дефлегматоры и их назначение.

Особенности перекристаллизации из органических растворителей. Приемы фильтрования. Определение температуры плавления.

Возгонка. Хроматографические методы очистки и анализа органических веществ. Тонкослойная и колоночная хроматография. Способы детектирования.

2) Синтез ненасыщенных соединений и реакции присоединения к двойной связи

Образование двойной связи реакциями элиминирования: Реакции дегидрирования алканов, дегидрогалогенирование, дегалогенирование, дегидратация, термическое разложение четвертичных аммониевых оснований. Направление реакций элиминирования (по Зайцеву и по Гофману).

Реакции присоединения к кратной связи: Присоединение электрофильных реагентов по связи $C=C$: галогеноводородов, воды, галогенов. Правило Марковникова и его интерпретация. Кабокатионы, их строение и факторы, влияющие на устойчивость. Стереохимия электрофильного присоединения.

Реакции циклоприсоединения с участием ненасыщенных соединений: присоединение карбенов, окислительное циклоприсоединение (эпоксидирование, дигидроксилирование), диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера).

3) Образование связи углерод-гетероатом и углерод-углерод в ароматическом ряду (реакции электрофильного замещения)

Общие представления о механизме реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду; σ - и π -комплексы. Влияние заместителей в бензольном ядре на суммарную скорость электрофильного замещения и изомерный состав продуктов. Электронные эффекты заместителей и относительная устойчивость σ -комплексов. Согласованная и несогласованная ориентация.

Реакции бромирования: Реагенты и условия галогенирования ароматических соединений в ядро и в боковую цепь. Различия в механизмах этих реакций. Роль кислот Льюиса в реакции галогенирования ядра.

Реакции нитрования: Нитрующие агенты. Нитроний-катион. Условия нитрования бензола и его гомологов, нафталина. Особенности нитрования фенолов и ароматических аминов. Реакция нитрования как важный метод получения азотсодержащих органических соединений.

Реакции сульфирования: сульфирование бензола и его гомологов, нафталина, антрацена, фенола и нафтолов, анилина. Обратимость реакции сульфирования. Особенности выделения и идентификации сульфокислот. Функциональные производные сульфокислот. Использование сульфогрупп в качестве ориентирующих и защитных группировок.

Реакции алкилирования (Фриделя-Крафтса): алкилирующие реагенты (спирты, галогеналканы, олефины). Катализаторы и механизм их действия. Побочные процессы при алкилировании по Фриделю-Крафтсу: изомеризация, полиалкилирование, дезалкилирование (ипсо-замещение). Алкилирование ароматических аминов, фенолов ароматическими карбонильными соединениями. Красители трифенилметанового ряда (малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый, фенолфталеин, флуоресцеин). Использование алкильных групп в качестве ориентирующих и защитных группировок.

Реакции ацилирования (Фриделя-Крафтса): Ацилирующие реагенты (галогенангидриды, ангидриды), катализаторы в реакциях ацилирования ароматических соединений. Перегруппировка Фриса.

Синтез ароматических альдегидов реакциями электрофильного замещения. Реакции Реймера-Тимана, Вильсмейера, Гаттермана (реагенты, условия, область применения).

4) Образование связей углерод-гетероатом в алифатическом ряду (реакции нуклеофильного замещения)

Реакции замещения атома галогена: Общие представления о механизмах реакций нуклеофильного замещения атома галогена. Механизмы S_N1 и S_N2 . Ион-парный механизм. Стабилизация карбокатионов, нуклеофилов и уходящих групп растворителями разных типов. Полярные апротонные растворители. Влияние строения субстрата, природы нуклеофила и уходящей группы на скорость реакций S_N1 и S_N2 . Анхимерное содействие. Нуклеофильность и основность. Амбидентные ионы как нуклеофилы.

Типичные субстраты и условия для проведения реакций S_N1 и S_N2 . Влияние электронных и пространственных факторов на ход этих реакций. Использование краун-эфиров при осуществлении реакций нуклеофильного замещения. Межфазный катализ.

Стереохимия реакций нуклеофильного замещения. Рацемизация. Обращение и сохранение конфигурации.

Синтетически важные реакции нуклеофильного замещения атома галогена: получение нитрилов, изонитрилов, нитросоединений, нитритов, аминов, меркаптанов, простых и сложных эфиров. Синтез йод- и фторалканов. Гидролиз галогенпроизводных, склонных к реакциям S_N1 -типа. Конкуренция процессов нуклеофильного замещения и 1,2-элиминирования.

Реакции замещения ОН-группы: Гидроксил как уходящая группа. Способы активации гидроксильной группы (протонирование, превращение в эфиры сильных кислот). Синтезы на основе реакций нуклеофильного замещения ОН-группы в спиртах: получение галогенуглеводородов, простых и сложных эфиров.

1) Синтезы на основе реакций карбонильных соединений по карбонильной группе

Общие представления о механизме реакций нуклеофильного присоединения к карбонильной группе, роль кислотного и основного катализаторов.

Реакции альдегидов и кетонов с гетероатомными нуклеофилами: гидратация, образование полуацеталей и ацеталей и их S-аналогов, использование для защиты и для обращения полярности карбонильной группы. Образование бисульфитных производных; использование для очистки карбонильных соединений. Реакции с азотсодержащими нуклеофилами: образование оснований Шиффа (азометинов), енаминов, оксимов, гидразонов, замещенных гидразонов и семикарбазонов. Использование оксимов в синтезе амидов (перегруппировки оксимов), нитрилоксидов. Использование гидразонов для восстановления карбонильной группы. Имины в реакциях восстановительного аминирования карбонильной группы. Особенности реакций формальдегида и других

простейших альдегидов с аммиаком и первичными аминами. Уротропин, его использование в реакциях аминирования и окисления галогенпроизводных (Соммле, Делепин).

Реакции альдегидов и кетонов с С-нуклеофилами. Присоединение циановодорода, металлоорганических соединений (лития, магния, меди), алкинов (Фаворский); Реакции с илидами фосфора (реакция Виттига и ее фосфонатная модификация); илидами серы, особенности поведения α,β -ненасыщенных карбонильных соединений.

Реакции с алкенами (Принс); активированными аренами.

Магнийорганический синтез: условия образования магнийорганических соединений из алкил-, алкенил-, арилгалогенидов: растворители, галоидные алкилы, активаторы реакции, реакции с сопровождением. Побочные реакции при синтезе магнийорганических реагентов. Особенности взаимодействия магния с полигалогенидами. Строение магнийорганических соединений.

Присоединение реактивов Гриньяра к карбонильной группе, использование в синтезе спиртов (реакции с альдегидами, кетонами, сложными эфирами). Побочные реакции, возможные при взаимодействии реактивов Гриньяра с альдегидами и кетонами.

Синтез альдегидов и кетонов с помощью реактивов Гриньяра и производных карбоновых кислот (хлорангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов, ортоформиатов).

Особенности взаимодействия Li-, Mg- и Cu-органических реагентов с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями.

2) Синтезы на основе реакций енольных форм

Кето-енольная таутомерия карбонильных соединений. Еноляты как амбидентные нуклеофилы, факторы, влияющие на направление атаки электрофила по атому С или О.

α -Галогенирование и галоформное расщепление, нитрозирование, алкилирование.

Альдольно-кетоновая конденсация и ее механизм при кислотном и основном катализе. Связь между структурой карбонильных соединений и их реакционной способностью в реакциях конденсации.

Перекрестные альдольные реакции. Конденсация Клайзена – Шмидта. Конденсации альдегидов и кетонов с соединениями других типов, содержащих активную метиленовую группу (реакция Кневенагеля, Анри). Синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфиров.

Использование пространственно затрудненных амидов (LDA), силил-енолов и енаминов в перекрестных альдольных реакциях и реакциях алкилирования.

Сопряженное присоединение енолятов к электрофильным двойным связям (Михаэль). Реакция Манниха. Бензоиновая конденсация.

Сложноэфирная конденсация в синтезе β -кетозэфиров и β -дикетонов: конденсация сложных эфиров между собой, с кетонами, конденсации с участием эфиров угольной, щавелевой, янтарной, адипиновой кислот. Условия проведения и механизм.

3) Синтез аминов и реакции диазотирования

Восстановление азотсодержащих соединений: Способы получения аминов и родственных соединений, основанные на реакциях восстановления нитросоединений, азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.

Арендiazониевые соли в органическом синтезе: Диазотирующие реагенты. Условия диазотирования и контроль за ходом реакции. Побочные процессы при диазотировании и методы их предотвращения. Особенности диазотирования диаминов, аминифенолов. Строение diaзосоединений. Diazотаты.

Замена diaзогруппы на гидрокси-, амино-, циано-, нитрогруппы, галоген, водород, арильный радикал.

Реакции diaзосоединений без выделения азота: восстановление, азосочетание. Условия азосочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМЫХ СРЕДСТВ ДИАГНОСТИКИ

Для диагностики компетенций студентов могут быть рекомендованы следующие формы:

- тестовый контроль по темам (можно с использованием компьютерной техники);
- контрольные работы;
- письменные и устные отчеты по домашним заданиям;
- письменные и устные отчеты по лабораторным работам;
- фронтальный (устный и письменный) опрос;
- рефераты;
- курсовые;
- доклады на конференциях;
- оценка работы в семестре по рейтинговой системе;
- зачет;
- экзамен.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Рекомендуется организовать следующие формы самостоятельной работы студентов:

- подготовка к семинарским, практическим и лабораторным занятиям;
- выполнение контрольных работ;
- решение обучающих и контролирующих тестов для самоконтроля по изучаемым темам;
- выполнение лабораторных работ;
- подготовка отчетов по выполненным лабораторным работам;
- подготовка к коллоквиумам, зачетам и экзаменам по дисциплине;
- работа с оригинальной научной литературой и подготовка реферата на заданную тему (по научным статьям, в том числе и на иностранном языке)
- подготовка мультимедийной презентации и доклада по теме реферата (в том числе к защите курсовой работы).

С целью облегчения повседневной работы с литературой следует уделить особое внимание обеспечению доступа студентов к электронным версиям учебников и пособий, а также справочников, монографий и энциклопедических изданий.